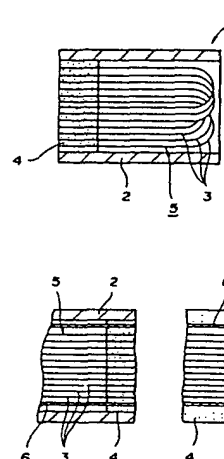


## (54) PRODUCTION OF HOLLOW YARN MODULE

(11) 3-169329 (A) (43) 23.7.1991 (19) JP  
 (21) Appl. No. 64-311734 (22) 30.11.1989  
 (71) NOK CORP (72) TOMOTAKA MIHASHI  
 (51) Int. Cl<sup>5</sup>. B01D63/02

**PURPOSE:** To prevent the damage of hollow yarn by bundling hollow yarn bundle in a flexible sheet like article and inserting the bundle in a case to fix the same with a filling adhesive.

**CONSTITUTION:** A bundle 5 of hollow yarns 3 is bundled in a flexible sheet like article 6 such as a nonwoven fabric. This hollow yarn bundle 5 is inserted in a case 2. Thereafter, a filling adhesive 4 is injected in the end surface of the case 2 in such a state that the sheet like article 6 is taken out or mounted and the hollow yarn bundle 5 is fixed. By this method, workability can be enhanced.



## (54) COMPOSITE MEMBRANE

(11) 3-169330 (A) (43) 23.7.1991 (19) JP  
 (21) Appl. No. 64-311538 (22) 30.11.1989  
 (71) MITSUBISHI RAYON CO LTD (72) JUN KAMO(2)  
 (51) Int. Cl<sup>5</sup>. B01D69/12, B01D69/02, D01D5/24, D01F6/00, D01F6/70

**PURPOSE:** To obtain good gas separation characteristics by a method wherein separation layers A and porous layers B are alternately laminated and both surfaces of the laminate are composed of the layers B and the void ratio and pore size of the layers B are within a specific range and the thickness and mean minute pore size of the layers A satisfy a specific formula.

**CONSTITUTION:** In a composite membrane wherein separation layers A taking charge of separation function and porous layers B taking charge of reinforcing function are alternately laminated and both surfaces of the laminate are composed of the porous layers B, the void ratio of the porous layers B of the composite membrane is 30-90% and the mean pore size of the minute pores thereof measured by a mercury porosimeter is 0.01-0.5  $\mu\text{m}$  while the relation between the thickness (t) of the separation layers A and the mean pore size PI of the pores thereof measured by the mercury porosimeter is characterized by  $PI \leq (\log(t) + 2.2)/7.8$ . As the polymer used in the separation layers A of the composite membrane, there are a silicone polymer and a polyolefin polymer and, as the polymer used in the porous layers B, there is a crystalline polymer. This composite membrane has good gas separation characteristics and has no flaw in membrane constitution.

## (54) PREPARATION OF EMULSION

(11) 3-169331 (A) (43) 23.7.1991 (19) JP  
 (21) Appl. No. 64-311496 (22) 30.11.1989  
 (71) FUJI DEBUISON KAGAKU K.K. (72) MUTSUHIRO ITO(3)  
 (51) Int. Cl<sup>5</sup>. B01F3/08, B01J13/00

**PURPOSE:** To stably prepare a W/O type emulsion by adding a nonionic polymer type surfactant in an aqueous phase and/or an oil phase in an emulsion preparing method passing both phases through the pores of a porous wall.

**CONSTITUTION:** An aqueous phase is introduced into an oil phase through pores under pressure and dispersed in the oil phase to be emulsified therewith to prepare an emulsion. At this time, a nonionic polymer type surfactant composed of a propylene oxide/ethylene oxide block copolymer and having an average MW of 1000-10000 is contained in at least one of the aqueous phase and the oil phase. By this method, a stable W/O type emulsion having the good monodispersibility corresponding to a pore size can be prepared while the advantage of an emulsifying method extruding both phases through pores is held.

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平3-169330

⑬ Int.Cl.<sup>9</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成3年(1991)7月23日

B 01 D 69/12  
69/02  
D 01 D 5/24  
D 01 F 6/00  
6/70

Z 7438-4L  
B 7199-4L  
Z 7199-4L

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全4頁)

⑮ 発明の名称 複合膜

⑯ 特 願 平1-311538

⑰ 出 願 平1(1989)11月30日

⑱ 発 明 者 加 茂 純 広島県大竹市御幸町20番1号 三菱レイヨン株式会社中央  
研究所内  
⑱ 発 明 者 内 田 誠 広島県大竹市御幸町20番1号 三菱レイヨン株式会社中央  
研究所内  
⑱ 発 明 者 平 井 孝 之 広島県大竹市御幸町20番1号 三菱レイヨン株式会社中央  
研究所内  
⑲ 出 願 人 三菱レイヨン株式会社 東京都中央区京橋2丁目3番19号

明 細 書

# 1. 発明の名称

複 合 膜

## 2. 特許請求の範囲

分離機能を受け持つ分離層Aと補強機能を受け持つ多孔質層Bとが交互に積層され、その両表面が多孔質層Bからなる複合膜において、該複合膜の多孔質層Bの空孔率が50～90%、水銀ポロシメーターで測定した微小空孔の平均孔径が0.01～0.5 μm の範囲にあり、分離層Aの膜厚と水銀ポロシメーターで測定した微小空孔の平均孔径PIの関係が

$$PI \leq \frac{1}{7.8} (10g(b) + 2.2)$$

にあることを特徴とする複合膜。

## 3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明はガス分離や溶剤分離等に用いられる複合膜に関する。

〔従来の技術〕

物質を分離精製する技術としては昔から数多くの方法が開発され改良を重ねられてきた。膜分離技術もその一つであるがその改良の経過を見ると優れた膜素材の開発と効率を高めるための薄膜化技術の開発が大きな技術開発の流れである。

薄膜化技術の一つの方向として多孔質の基材の上にコート法や蒸着法によつて薄膜を形成させる方法も盛んに行われているが、多孔質基板上にコートするためには基板の細孔に薄膜材料が侵入して実質的な薄膜が得られない。またこの現象を避けるために多孔質基板を予め溶解性物質で細孔を埋めておいて表面に薄膜を形成したあとに、多孔質基板内の溶解性物質を溶出する方法もあるが、均質な薄膜が得られ難くまた傷つきやすい。このようにピンホールが発生、膜厚の不均一、耐久性がないなどの問題からなかなか実用化が難しい状況にある。

分離膜を薄膜化して工業的に製造できる膜構造としたものとして多層複合中空糸膜及びその

製造法(特開昭62-1404号)がある。

〔発明が解決しようとする課題〕

しかしながら特開昭62-1404号には中間層の機能を安定に容易に発現させるための空孔率と平均孔径及び中間層の膜厚から規制される複合膜構造については記載されていない。

本発明者等が詳細に検討したところ、中間層の機能を充分発現させるためには中間層の膜厚に応じて多孔質膜の平均孔径と空孔率及び分離膜の膜厚をある特定の範囲に設定する必要があることが判明した。

〔課題を解決するための手段〕

本発明の要旨は、分離機能を受け持つ分離層Aと補強機能を受け持つ多孔質層Bとが交互に積層され、その両表面が多孔質層Bからなる複合膜において、該複合膜の多孔質層Bの空孔率が30~90%、水銀 porosimeter で測定した微小空孔の平均孔径が0.01~0.5 μm の範囲にあり、分離層Aの膜厚 $t$ と水銀 porosimeter で測定した微小空孔の平均孔径 $PI$ の関係

現するためには、分離対象物質の透過の抵抗にならない程度に空孔率が必要であり、その値はおよそ50%以上である。又複合膜の機械的強度を維持するために多孔質層Bの空孔率は90%以下であることが要求される。

分離機能を受け持つ分離層Aの分離性能を極力向上させるためには分離層の膜厚をできるだけ薄く形成させる必要がある。

本発明者等は分離層の膜厚と多孔質層の微小孔径との関係と分離層の欠陥発生との関係を詳細に解析した。その結果多孔質層の微小空孔は流体透過の抵抗を大きくしないために0.01 μm 以上が必要であり、又、分離層に欠陥を発生させないためには小さい方が好ましく0.5 μm 以下にすればいいことが明らかとなった。即ち、分離層Aの膜厚 $t$  μm と水銀 porosimeter で測定した微小空孔の平均孔径 $PI$  μm の関係が

$$PI \leq \frac{1}{7.8} (10g(t) + 2.2)$$

にあるものが、分離層Aに欠陥の無い複合膜で

が

$$PI \leq \frac{1}{7.8} (10g(t) + 2.2)$$

にあることを特徴とする複合膜にある。

本発明の複合膜は多孔質構造の中に薄層の分離層を内在する構成となつてゐる。すなわち本発明の複合膜は少なくとも三層構造から成つてゐる。~~外表面及び内表面~~<sup>(図)</sup>が補強材としての多孔質層から成つており、中間層が分離機能を有するごく薄い膜から成つてゐる。基本的には分離層Aは一層で充分であるが、二層以上の多層構造とすることは目的に応じて任意に行うことが出来る。分離膜においては分離機能を行う層が最も重要であり、それが最外層にあると取り扱い時等に表面に傷をあたえる虞があるが、本発明の複合膜では三層以上の構造の中間層に分離機能を有する層があるためにこのような危険性が無い。

複合膜の補強機能を受け持つ多孔質層Bは、分離機能を受け持つ分離層Aの膜性能を充分発

ある。

本発明の複合膜において分離層Aに用いられる重合体A'としては、シリコンゴム、シリコンとポリカーボネートの共重合体等シリコン系重合体、ポリ4-メチルペンテン-1、リニアオレフィンポリエチレン等のポリオレフィン系重合体、パーフロロアルキル系フッ素含有重合体、ポリウレタン系重合体、エチルセルロース等のセルロース系重合体、ポリフエニレンオキサライド、ポリ4-ビニルピリジン及びこれら重合体素材の共重合体あるいはブレンド体がある。

多孔質層Bに用いられる重合体B'としては、延伸操作によつて多孔質化が可能な素材であればどの重合体を使用してもよいが、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ4-メチルペンテン-1等ポリオレフィン系、及びポリフッ化ビニリデン、テトラフロロエチレン等の結晶性ポリマーが好ましい。

本発明の複合膜は、次のようにして製造され

る。

複合形成するにあたり重合体B及び重合体A'を交互にして溶融成形温度150℃～300℃の範囲、ドラフト5～9000の範囲でサンドイッチ状に形成する。

溶融複合形成された未延伸多層複合膜は必要に応じてアニール処理した後、重合体Bの層が延伸多孔化される。延伸多孔化の方法としては10～200%冷延伸を行い総延伸倍率が30～400%になるように熱延伸し、最後に熱セットを行うことによつて、補強機能を受け持つ多孔質層Bのみを多孔化し微小空孔を安定化させる方法が好ましい。

〔実施例〕

以下、実施例により説明する。

実施例1及び2

同心円状に配置された3つの吐出口を有する中空糸製造用ノズルに対し、内層と外層に供給するポリマー素材として密度0.9689/g $\cdot$ cc、メルトインデックス値が5.5の高密度ポリエチレ

ン(三井石油化学製、ハイゼックス2200J)を、中間層に供給するポリマー素材としてセグメント化ポリウレタン(サーメデックス社製、テコフレックスB0-80A)を用い、吐出温度165℃、巻取り速度205m/minで紡糸した。得られた中空糸未延伸糸は内径230 $\mu$ mであり、最内層から各々15 $\mu$ m、0.15 $\mu$ m及び14 $\mu$ mの厚さを有する同心円状に配された三層からなつていた。この中空糸未延伸糸を115℃で1時間アニール処理をした。次いでアニール処理糸を室温下で60%(実施例1)、120%(実施例2)の2通りの冷延伸を行い、引き続き105℃に加熱された加熱炉中で総延伸倍率が150%になるまで熱延伸を行い、更に120℃の加熱された加熱炉中で熱セットを行つた。

このようにして得られた複合中空糸膜の膜性能を評価し第1表の結果を得た。細孔容積(空孔率)は水銀ガロシメーターで測定し、細孔径と細孔容量の関係から細孔容量が1/2の時の

細孔径を平均孔径PIとした。静水透過係数と真空透過係数の比を測定して分離係数 $\alpha$ を求め、又分離層の膜厚は電子顕微鏡観察で測定した。第1表よりいずれの実施例の場合も $PI \leq PI_0$ の条件を満たしており、良好な気体分離係数を示していることがわかる。

比較例1及び2

実施例1と同様のポリマーを用いて吐出温度165℃、巻取り速度135m/minで紡糸した。得られた中空糸未延伸糸は内径270 $\mu$ mであり、最内層から18 $\mu$ m、1.0 $\mu$ m、及び16 $\mu$ mの厚さを有する同心円状に配された三層からなつていた。この中空糸未延伸糸を115℃で1時間アニール処理をした。次いでアニール処理糸を室温下で40%(比較例1)、500%(比較例2)の2通りの冷延伸条件を行い、引き続き105℃に加熱された加熱炉中で総延伸倍率が500%になるまで熱延伸を行い、更に120℃の加熱炉中で熱セットを行つた。得られた複合中空糸膜の膜性能を第1表に示した。

第1表から明らかなようにPIはPI<sub>0</sub>より大きく、分離係数は0.94又は0.98であり、分離膜本来の分離係数が発現していないことがわかる。

特開平3-169330(4)

(発明の効果)

実施例の結果から明らかなように多孔質層の平均孔径と空孔率及び分離層の膜厚が特許請求の要件を満たす複合膜は良好な気体分離特性を有するものであり膜構造に欠陥のない複合膜であることがわかる。

表 1

	冷延 伸量 (%)	内径 (mm)	各層の厚み			空孔率 (%)	平均孔径 P I (mm)	P I c (注1)	分離係数 $\alpha$ ( $PO_2/PH_2$ )
			内層 (mm)	中間層 (mm)	外層 (mm)				
実施例1	60	197	15	0.1	1.4	45.6	0.126	0.154	270
# 2	120	194	14	0.1	1.3	38.5	0.093	0.154	270
比較例1	40	176	13	0.4	1.1	7.05	0.622	0.231	0.94
# 2	300	152	11	0.4	1.0	5.32	0.468	0.231	0.98

(注1)  $P I c = \frac{1}{2.8} (\log(d+2.2))$

特許出願人 三菱レイヨン株式会社